(19) 世界知的所有権機関 国際事務局





(43) 国際公開日 2005 年10 月6 日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号 WO 2005/092715 A1

(51) 国際特許分類⁷: **B65D 1/00**, B32B 9/00, 7/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005258

(22) 国際出願日: 2005年3月23日(23.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-093586 2004年3月26日(26.03.2004) JP 特願2005-023684 2005年1月31日(31.01.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 吉野工業所 (YOSHINO KOGYOSHO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368531 東京都江東区大島3丁目2番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高田 誠 (TAKADA, Makoto) [JP/JP]; 〒2702297 千葉県松戸市 稔台310 株式会社 吉野工業所 松戸工場内 Chiba

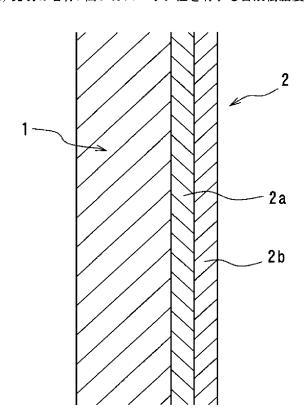
(JP). **舘野** 恭徳 (TATENO, Hironori) [JP/JP]; 〒2702297 千葉県松戸市稔台310株式会社 吉野工業所 松戸 工場内 Chiba (JP). 稲葉 淳一 (INABA, Junichi) [JP/JP]; 〒1368531 東京都江東区大島3丁目2番6号株式 会社 吉野工業所内 Tokyo (JP). 早瀬 太之 (HAYASE, Takayuki) [JP/JP]; 〒1368531 東京都江東区大島3丁 目2番6号株式会社 吉野工業所内 Tokyo (JP). 鈴木 正人 (SUZUKI, Masato) [JP/JP]; 〒2591103 神奈川県 伊勢原市三ノ宮380 株式会社 吉野工業所 基礎研 究所内 Kanagawa (JP). 須貝 昌弘 (SUGAI, Masahiro) [JP/JP]; 〒2591103 神奈川県伊勢原市三ノ宮380 株式会社 吉野工業所 基礎研究所内 Kanagawa (JP). 今井 利男 (IMAI, Toshio) [JP/JP]; 〒2702297 千葉県 松戸市稔台310株式会社 吉野工業所 松戸工場内 Chiba (JP). 服部 政夫 (HATTORI, Masao) [JP/JP]; 〒 1368531 東京都江東区大島3丁目2番6号株式会社 吉野工業所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 興作 (SUGIMURA, Kosaku); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号 霞山ビルディ ング7 F Tokyo (JP).

/続葉有/

(54) Title: SYNTHETIC RESIN CONTAINER WITH HIGH GAS BARRIER PERFORMANCE

(54) 発明の名称: 高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器



(57) Abstract: Disclosed is a container made of a synthetic resin which has a coating (2) with high gas barrier performance on the inner and/or outer surface of a container main body. The coating (2) is composed of a multilayer film including at least a gas barrier film (2a) and a coating film (2b) which is arranged on the outermost side. The coating film (2b) arranged on the outermost side exhibits water repellency having a contact angle with water of 80-100°. Each film (2a, 2b) is formed by vapor deposition and has a refractive index of 1.3-1.6.

(57) 要約: 容器本体の内表面及び/又は外表面にガスバリア性の高い被覆を有する合成樹脂製の容器において、前記被覆(2)を、少なくともガスバリア性膜(2a)と、最も表面側に位置する被覆膜(2b)とを含む積層膜にて構成する。被覆膜(2b)の最も表面側に位置する層は、水との接触角が80~100°である撥水性を有する。前記各膜を構成する各層(2a,2b)は、蒸着により形成され、かつ、屈折率が1.3~1.6の範囲である。



WO 2005/092715 A1

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護 が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), $\exists \neg \neg \neg \lor \land$ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

明細書

高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器 技術分野

[0001] 本発明は、ポリエチレンテレフタレート製ボトル、いわゆるPETボトルに代表される合成樹脂製容器に関するものであり、該容器へのガスの透過、特に酸素ガスの透過を防止して内容物の品質の安定保持を図ろうとするものである。

背景技術

- [0002] 近年, 清涼飲料や酒, 油や醤油等を入れる容器には取り扱いが容易で廃棄, 搬送 , リサイクル等の観点から合成樹脂製のブロー容器が多用されるようになってきてい る。この種の容器は, ガラス製の容器に比較して酸素ガスや炭酸ガスが透過すること が避けられないことから, 内容物の品質を維持できる期間, いわゆる, シェルフライフ が短いことが懸念されていた。
- [0003] このような問題に対処するための技術として、例えば特開2000-109076号公報には ,ボトルの内面に蒸着又はスパッタリングによりガスバリア性の高い被膜(SiO)をコー ェ ティングしたものが提案されている。
- [0004] 上記従来技術にしたがう容器は、コーティングを施していない容器に比較して酸素 バリア性を数倍以上向上させることができるところ、特に、80℃を超えるような内容物 を容器内に充填する場合に、容器が本来もっているガスバリア性の低下が避けらず(バリア膜にクラックが発生すると推測される)、この点に関する改善が求められていた 。
- [0005] また、ガスバリア性の高い被膜を容器の外表面に備えるものにあっては、特に、容器の外表面に熱水シャワーを浴びせる内容物の殺菌処理等が施された場合にガスバリア性の低下を来たすことも懸念される。

発明の開示

[0006] 本発明の課題は、高温の内容物を充填する場合や熱水シャワー等の熱的な処理 を受けた場合等、容器がその内外において高温に曝されてもガスバリア性を高い状態のまま維持できる新規な合成樹脂製容器を提案するところにある。

- [0007] 本発明は、容器本体の内表面及び/又は外表面にガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、前記被膜は、少なくともガスバリア性膜と、最も表面側に位置する被覆膜とを含む積層膜からなり、該被覆膜の最も表面側に位置する層は、水との接触角が80~100°である撥水性を有し、前記各膜を構成する各層は、蒸着により形成され、かつ、屈折率が1.3~1.6の範囲であることを特徴とする高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器である。
- [0008] ここに、被覆膜が最も表面側に位置するとは、容器本体の内表面、外表面の何れかに被膜が設けられた場合であっても、被覆膜はガスバリア性膜よりも当該表面側に位置して該ガスバリア性膜を覆うように配置されていることを意味する。
- [0009] 本発明によれば、容器本体の内表面及び/又は外表面に、ガスバリア性膜及び被 覆膜を、該被覆膜が最も表面側に配置された積層膜として設けることにより、高温の 内容物が充填されたり、熱水シャワーによる処理が施されても容器のガスバリア性に 悪影響を与えることはない。特に、容器本体の内表面及び外表面の両者に積層膜を 設けることでガスバリア性をより一層高めることが可能である。
- [0010] 上記の構成になる容器において、ガスバリア性膜と被覆膜は、互いに隣接配置することが望ましい。また、ガスバリア性膜を、酸化珪素を主成分とする酸化珪素化合物層とし、被覆膜は有機系珪素化合物層とするのが好ましい。
- [0011] 前記積層膜と容器本体の最表面との間には、有機珪素化合物層よりなる基台膜を 配置することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] 以下,図面を用いて本発明をより具体的に説明する。
 - [図1]図1は,本発明の一実施形態に係る容器の要部断面図である。
 - [図2]図2は、本発明の他の実施形態に係る容器の要部断面図である。
 - [図3]図3は、酸素透過とBIF値とを比較して示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 図1は、二軸延伸ブロー成形により成形されたポリエチレンテレフタレート樹脂製の容器の要部を示し、参照数字1は容器本体を構成する壁部、2は壁部1の内表面に設けられ容器内又は容器外へのガス(特に酸素ガスや炭酸ガス等)の透過を防止する

バリア性の高い被膜である。

- [0014] 図1において被膜2は酸化珪素化合物(SiO)を主成分とし壁部1に隣接して配置される酸化珪素化合物層(主にガスの透過を防止するバリア性を有する層)2aと,酸化 珪素化合物層2aの表面に位置する有機系珪素化合物層2bからなっている。
- [0015] 高いガスバリア性を有する前記酸化珪素化合物層2aよりも表面側に,前記有機系 珪素化合物層2bを設けることにより,容器内に高温の内容物を充填してもガスバリア 性は高い状態のまま維持される。
- [0016] 被膜2を構成する層のうち,酸化珪素化合物層2aは酸化珪素(SiO)化合物と少なくとも珪素,炭素,水素,酸素からなる化合物(酸化珪素を主体とする層)にて構成され,有機系珪素化合物層2bは少なくとも珪素,炭素,水素,酸素からなる化合物にて構成される。
- [0017] 上記の酸化珪素化合物層2aは水との接触角が20~40°の範囲にあるのに対して、 上記有機系珪素化合物層2bは水との接触角は80~100°であり高い撥水性を有す る膜となる。被膜2の最も表面に位置する層の水との接触角を80~100°とすることに より、仮に中間層に配置された親水性層等にクラックが発生した場合でも、当該クラッ クへの水分の侵入や、浸入した水分によるクラックの拡大がなくなり、これに基づいて ガスバリア性の低下を抑制することができると考えられる。
- [0018] 各膜を構成する各層は、屈折率を1.3~1.6の値とする。各層の屈折率を1.3~1.6の 範囲に設定することにより、容器の良好な透明性を保つことができる。
- [0019] 図2は容器本体の壁部1と酸化珪素化合物層2aとの間に基台膜として有機系珪素化合物層2cを配置した本発明の他の実施形態を示したものである。有機系珪素化合物層2cは、少なくとも珪素、炭素、水素、酸素からなる化合物にて構成されている。かかる有機系珪素化合物層2cを介在させることで、該有機系珪素化合物層2cを有しない二層膜の場合よりも高いガスバリア性を発現させることが可能になることを確認した。その理由は、酸化珪素化合物層2aと容器本体のポリエチレンテレフタレートとの密着性が両者間に介在させた有機系珪素化合物層2cにより高まり、表面層となる有機系珪素化合物層2bの成膜時に衝撃等が作用しても酸化珪素化合物層2aにクラック等が発生しにくくなることであると推測される。

- [0020] 上記の酸化珪素化合物層2a,有機系珪素化合物層2b,2cは成膜工程において,ガス種,ガス流量及び高周波(RF)出力を適宜に調整することで,種々の膜を形成することができるもので,この点についてはとくに限定されない。
- [0021] また、ガスバリア性膜、被覆膜及び基台膜は、前記構成のようにそれぞれ単一の層からなる膜であってもよいし、複数の層を積層した積層膜であってもよく、この点についても限定されることはない。
- [0022] 容器の内外を問わず、壁部1から順に、基台膜、ガスバリア性膜、さらに被覆膜を形成した三層の積層膜を被膜とする場合には、該基台膜にガスバリア性膜の密着に有用な有機系珪素化合物層を適用することが可能であり、この場合には基台膜の組成比を被覆膜の組成比とほぼ同等とすることで成膜条件が二条件ですみ、蒸着処理に際して使用するガス種の増加を招くことがなくなる。

実施例

- [0023] 耐熱化を図ったPETボトルの内表面に高周波パルスを用いたプラズマCVDにより被膜を被成して酸素バリア性(酸素透過及び水分透湿度)について調査を行った。なお、プラズマCVDにおけるパルス放電条件は、On: 0.1 sec, Off: 0.1 secである。
- [0024] 表1に、PET(内壁部)/有機系珪素化合物層/酸化珪素化合物層/有機系珪素化合物層からなる積層膜を有するボトルの結果を示す。表2に、酸化珪素化合物層のみを設けたボトルの結果を示す。表3に、PET(内壁部)/有機系珪素化合物層/酸化珪素化合物層からなる積層膜を有するボトルの結果を示す。さらに、表4に、PET/酸化珪素化合物層/有機系珪素化合物層からなる積層膜を有するボトルの結果を示す。
- [0025] なお、表中の「DEPO」は放電時間(例えば8の場合はパルス放電8 secの意)であり 、「HMDSO」はヘキサメチルジシロキサンであり、ガス流量の「sccm」は0℃、1気圧の 状態で、1分間に流れるガス量(cc)である。また、「原料ガスの組成比」はHMDSO、 酸素、窒素、アルゴン等のガスが混合された状態での比であり、「透湿度40℃ー 75%RH」は保管環境の温度と相対湿度であり、「BIF」は未成膜品と比較したバリア性 改良率(Barrier Improvement Factor)である。

[0026] 「表1]

PCT/JP2005/005258

# # *		適合例			
-2°	SH.	BIF	1.79	1 91	:
透湿度40°C- 75%RH		g/day・本	0.0019 10.8 0.0235 1.79	8.6 0.0320 1.31	
		BIF	10.8	9 8	;
酸素透過		cc/day・本 BIF g/day・本 BIF	0.0019	1,000 A	
			未充填	J.16	充填後
接触	年8	()		0 1197 95.6	
i i	以 (A)	,',		1197	
	原料ガスの組成比(%)	Ar	4	0	4
		Н	21 64	19	64
		Э		26 17 51	4 21 64
		0	7	56	4
		Si	2	9	7
膜条件	sccm)	アルゴン Si O C H Ar	20	1	20
膜	ス流量(sccm)	酸素	2	07	_
成	ガス	HMDS0	20.0	5.0	20.0
L DEPOTE CO.		DELO(SEC)	8	12	8
	RF出力 (w)		300	450	300
理・超ら		5.恒以除	1層目	1層	3層目
	試験項目		3層の 積層膜		İ

[0027] [表2]

備考		比較例			
:40°C-75% RH		BIF	1. 28	1.03	
透湿度40%	RH	g/day•本	0.0016 13.3 0.0331	0.0408	
		BIF	13.3	1.4	
酸素透過		cc/day・本 BIF g/day・	0.0016	0.0149 1.4 0.0408	
			未充填	91°C充填 後	
接触	接角の観の		30.0		
[1 1		i !		0 215 30.0	
	(%	Ar	0		
	艾比 (Н		26 17 51	
	原料ガスの組成比(%)	С		17	
		0		56	
#	原彩	Si		ဖ	
桊	ス流量(sccm)	MDSO 酸素 アルゴン Si O C H Ar		I	
膜	ス流量	酸素		20	
政	Ħ,	HMDS0	5.0		
	RF出力 DEPO (w) (sec)		12		
			450		
	ı			I	
	試験項目		層勝	(酸化珪素 化合物層)	

[0028] [表3]

[0029] [表4]

幕		通合例		
40°C-75%		RIF	-	-
透湿皮40℃	RH	g/day・本	_	-
			2, 7	2.5
新米米证	¥ 2	cc/day・本 BIF	0,0076	0.0086
HE	21		未充填	91℃充填 後
接触	角 (()		93. 5
<u>[</u>	(A)	,	634	
	(%)	Ar	0	4
	成比(H	51	64
	くの組	H 0 0	17	21
	原料ガスの組成比(0	56	4
	直	S_{1}	9	:~
· 件	流量(scem)	IS KFTL	1	20
*	⟨流量	李飓	07	1
敚	ガス	HMDS0	9.0	20.0
光	2層成膜 RF出力 DEPO (sec)		12	8
			450	300
			1層日	2.層目
試験項目		₩ *	3 春屋関	

**酸化连素層+有機系连素層

WO 2005/092715 PCT/JP2005/005258

- [0030] 図3は表1〜4の酸素透過とBIF値とを比較して示した図である。図3より明らかなように、本発明に係る容器(適合例)においては、91℃の内容物を充填しても熱による影響を殆ど受けることのない、高いバリア性が維持されることが確認できた。
- [0031] 上述したところから明らかなとおり、本発明によれば、高温充填や熱水シャワー等により、容器の内外が高温に曝されても高いガスバリア性を維持し得る合成樹脂製容器が提供できる。

請求の範囲

[1] 容器本体の内表面及び/又は外表面にガスバリア性の高い被膜を有する合成樹脂製の容器であって、

前記被膜は、少なくともガスバリア性膜と、最も表面側に位置する被覆膜とを含む積 層膜からなり、

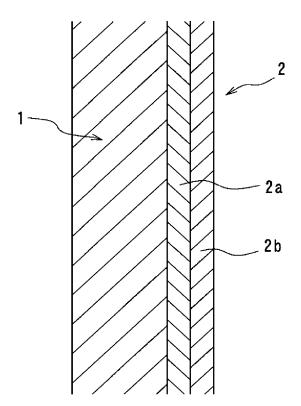
該被覆膜の最も表面側に位置する層は、水との接触角が80~100°である撥水性を有し、

前記各膜を構成する各層は、蒸着により形成され、かつ、屈折率が1.3~1.6の範囲であることを特徴とする高いガスバリア性を有する合成樹脂製容器。

- [2] 前記ガスバリア性膜と前記被覆膜は互いに隣接配置されたものである,請求項1記載の合成樹脂製容器。
- [3] 前記積層膜と容器本体の最表面との間に基台膜を有する請求項1又は2に記載の合成樹脂製容器。
- [4] 前記ガスバリア性膜は酸化珪素を主成分とする酸化珪素化合物層であり,前記被 覆膜は有機系珪素化合物層である請求項1又は2記載の合成樹脂製容器。
- [5] 前記積層膜と容器本体の最表面との間に基台膜を有し、該基台膜が、有機珪素化合物層よりなる請求項4記載の合成樹脂製容器。

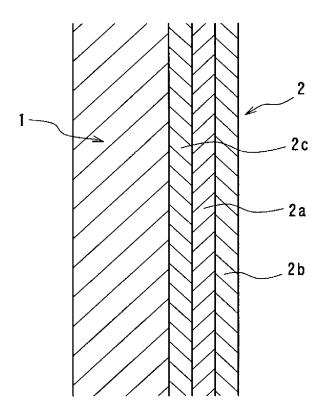
[図1]

F/G. 1



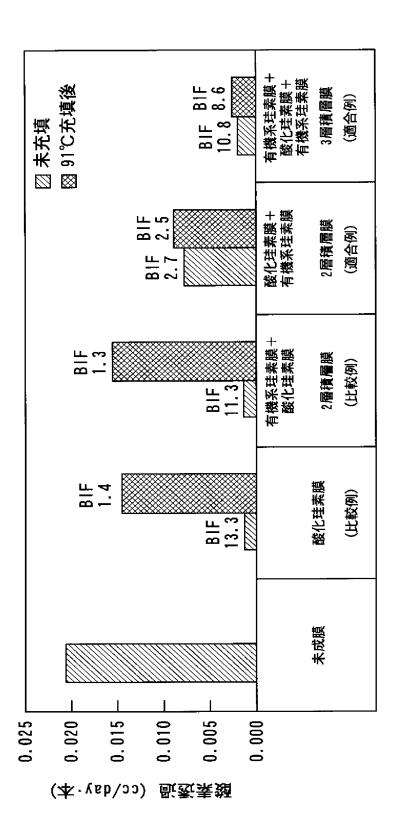
[図2]

F1G. 2



[図3]

F16.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005258

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	·		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ B65D1/00, B32B9/00, B32B7/00					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SE					
	nentation searched (classification system followed by cla ⁷ B65D1/00, B32B9/00, B32B7/00	assification symbols)			
Jitsuyo Kokai J	itsuyo Shinan Koho 1971-2005 To	tsuyo Shinan Toroku Koho roku Jitsuyo Shinan Koho	1996-2005 1994-2005		
Electronic data l	pase consulted during the international search (name of d	data base and, where practicable, search te	rms used)		
C. DOCUMEN	NTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	JP 2003-104352 A (Toppan Pri: 09 April, 2003 (09.04.03), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	nting Co., Ltd.),	1-5		
Y	JP 10-218154 A (Takashi ONO), 18 August, 1998 (18.08.98), Par. No. [0021] (Family: none)				
Y	JP 8-175528 A (Toyo Seikan K. 09 July, 1996 (09.07.96), Claims; tables 6 to 7 & EP 719877 A1 & US	aisha, Ltd.), 2002/58115 A1	1-5		
× Further do	ocuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 14 June, 2005 (14.06.05)		Date of mailing of the international sear 05 July, 2005 (05.0	ch report)7.05)		
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005258

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
		Relevant to claim No.		

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int.Cl.7 B65D1/00, B32B9/00, B32B7/00

調査を行った分野 В.

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. 7 B 6 5 D 1 / 0 0, B 3 2 B 9 / 0 0, B 3 2 B 7 / 0 0

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922-1996年

日本国公開実用新案公報

1971-2005年

日本国実用新案登録公報

1996-2005年

日本国登録実用新案公報

1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献				
引用文献の		関連する		
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号		
Y	JP 2003-104352 A(凸版印刷株式会社)2003.04.09, 全文, 第1-2図(ファミリーなし)	15		
Y	JP 10-218154 A(大野 隆司)1998.08.18, 段落【0021】(ファミリーなし)	1-5		
Y	JP 8-175528 A(東洋製罐株式会社)1996.07.09, 特許請求の範囲,	1-5		
Y	表 6 - 7 &EP 719877 A1 & US2002/58115 A1 JP 11-105188 A(大日本印刷株式会社)1999.04.20, 【特許請求の 範囲】-【0002】(ファミリーなし)	3, 5		

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の目の後に公表された文献

- 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 05. 7. 2005 14.06.2005 9422 3 N 特許庁審査官 (権限のある職員) 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 谷治 和文 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 3361